

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

| | | | |
|---|---|--|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire 70840c15 | POUR SUITE A DONNER | | voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416) |
| Demande internationale n° PCT/FR00/01461 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 29/05/2000 | Date de priorité (jour/mois/année) 27/05/1999 | |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C22B59/00 | | | |
| Déposant UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I et al | | | |

| |
|---|
| <p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent 5 feuilles.</p> |
| <p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input checked="" type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale |

| | |
|--|---|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 30/11/2000 | Date d'achèvement du présent rapport 21.06.2001 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Fonctionnaire autorisé Bureau, J-L N° de téléphone +49 89 2399 8454 |



RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01461

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)):

Description, pages:

1-27 version initiale

Revendications, N°:

Dessins, feuilles:

1/5-5/5 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01461

de la description, pages : _____

des revendications, n°s : _____

des dessins, feuilles : _____

5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

| | |
|--|---|
| Nouveauté | Oui : Revendications 1-10 Non : Revendications |
| Activité inventive | Oui : Revendications 1-10 Non : Revendications |
| Possibilité d'application industrielle | Oui : Revendications 1-10 Non : Revendications |

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Point V - Nouveauté, activité inventive

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: WO-A-98 47856

D2: US-A-5 550 160

D3 : FR-A-2 731 831

D4: GB-A-1 193 956

D5: EP-A-0 436 579

D6: WO-A- 95 27681

La revendication 1 se rapporte à un procédé de séparation d'actinides et/ou de lanthanides entre eux par complexation et nanofiltration. Le procédé vise à améliorer la simplicité, l'économie et la performance de la séparation par rapport aux procédés connus, tels que ceux utilisant les techniques d'échanges d'ions dont un exemple est donné dans le document D4.

Mis à part le document D4, aucun des documents disponibles concerne la séparation d'actinides et/ou de lanthanides entre eux. Notamment, les documents D1, D2 et D5 décrivent des chélates de terres rares, en particulier des lanthanides, utilisables dans les domaines thérapeutique ou diagnostique.

Le document D3 décrit un procédé pour séparer le sodium d'au moins un élément radioactif au moyen d'une membrane de nanofiltration. Le taux de rétention des ions radioactifs par la membrane peut être amélioré par complexation, par exemple au moyen d'EDTA (Exemples 7 et 16). Ce document ne décrit ni la séparation d'actinides et/ou de lanthanides entre

eux, ni leur séparation d'avec d'autres métaux de transition; notamment la séparation de UO₂ et de Mn n'est pas décrite.

Rien ne suggère d'appliquer l'enseignement du document D3 au procédé divulgué par le document D4, même si les complexants tels que l'EDTA et le DTPA sont connus pour chélater les lanthanides et actinides.

Par suite, l'objet de la **revendication 1** est nouveau et inventif (Article 33(2,3) PCT). Il en est de même pour l'objet des **revendications 2 à 8** qui dépendent de la revendication 1.

L'art antérieur disponible ne divulgue pas et ne rend pas évident les complexants selon la **revendication 9** et l'utilisation donnée à la **revendication 10**.

Point VII-Irrégularités

La description n'a pas été adaptée aux revendications modifiées.

Point VIII-Observations

Les revendications ne remplissent pas les conditions de clarté et concision au sens de l'Article 6 PCT pour les raisons suivantes.

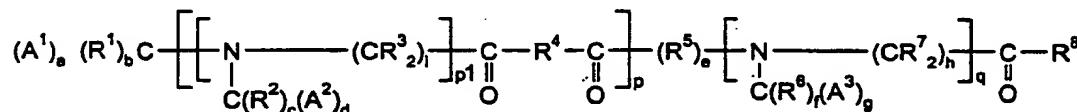
La définition de la nanofiltration donnée à la page 7, lignes 21-28 de la description dépasse la signification généralement donnée à ce terme utilisé dans la revendication 1. Une telle divergence entre revendications et description entraîne un manque de clarté des revendications.

La répétition d'expressions telles que "de préférence", "préférentiellement", "avantageusement" dans les revendications, spécialement dans la revendication 1, rend les revendications non concises.

REVENDICATIONS :

1 - Procédé pour séparer, en milieu aqueux, les lanthanides entre eux et/ou les lanthanides des actinides et/ou les actinides entre eux et/ou d'autres métaux de transition, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

5 - 1 - traitement du milieux aqueux à l'aide d'au moins un ligand choisi dans le groupe comprenant l'acide EthylèneDiamineTétraAcétique (EDTA) et/ou des polyacides aminés linéaires ou cycliques, de préférence linéaires de formule (I) suivante :



10

dans laquelle :

- a = 0 ou 1 et b = 2 ou 3 ;

- c = 2 ou 3 et d = 0 ou 1 ;

- p = 0 à 3, de préférence 2

15

- p1 = 1 à 4, de préférence 2 ou 3

- e = 0 ou 1,

- q = 1 à 4, de préférence 2 ou 3

- f = 2 ou 3 et g = 0 ou 1

20

- h et i, identiques ou différents, représentent chacun 1, 2 ou 3, de préférence 1 ou 2

A¹, A², A³ sont identiques ou différents entre eux

et correspondent à un groupement acide monovalent, de préférence sélectionné dans le groupe comportant :

- COOR, -PO₃R', -SO₃R'',

25

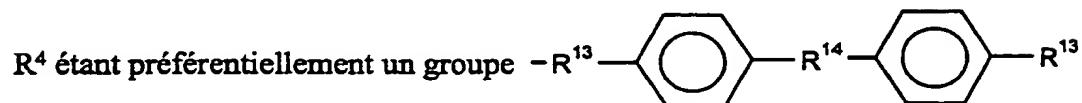
avec R, R', R'' = H ou cation ;

- les R₁ sont identiques ou différents entre eux et correspondent :

Δ H,

Δ alkyle en C₁-C₁₀ ou,

$\Delta \text{R}^9 \text{R}^{10} \text{NC} -$, avec $a = 0$ et $\text{R}^9, \text{R}^{10}$ identiques ou différents et correspondant chacun à l'hydrogène ou à un radical monovalent hydrophile sélectionné de préférence parmi les restes hydrocarbonés aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoxylés et/ou (poly)étherifiés, ces restes étant de préférence du type (cyclo)alkyle, aralkyle, alkylaryle, (cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ;
 $\text{R}^9, \text{R}^{10}$ correspondant plus préférentiellement encore chacun à un hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, un alcoxyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, un polyol avantageusement un saccharide hydrogéné ;
 5 - les R^2 sont identiques ou différents entre eux,
 les R^3 sont identiques ou différents entre eux,
 les R^6 sont identiques ou différents entre eux,
 les R^7 sont identiques ou différents entre eux,
 10 $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^6, \text{R}^7$ sont identiques ou différents entre eux et correspondent à H ou à un alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{10}$;
 - les R^4 sont identiques ou différents entre eux et correspondent à un groupement divalent hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques, les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques et alkyles, les groupements aminés et/ou hydroxylés aromatiques et (cyclo)alkyléniques, ou les groupements aminés et/ou hydroxylés (cyclo)alkyléniques ;
 15 20 ce groupement pouvant comporter des alcoxyles et/ou des (poly)éthers ;
 25



avec R^{13} représentant un groupe amino et R^{14} représentant un ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkylène ;

- le groupement divalent R^5 représentant un alkylène, de préférence CH_2 , ou un groupement répondant à la même définition que R^4 , ou
- le groupement R^8 correspondant à un hydroxyle, à A^4 répondant à la même définition que $\text{A}^1, \text{A}^2, \text{A}^3$, à l'hydrogène ou à $-\text{NR}^9 \text{R}^{10}$ avec R^9 ,

5 R^{10} identiques ou différents entre eux et représentant un radical monovalent hydrophile sélectionné, de préférence, parmi les restes hydrocarbonés aminés et/ou (poly)hydroxylés et/ou alcoxylés et/ou (poly)étherifiés, ces restes étant de préférence de type (cyclo)-alkyle aralkyle, alkylaryle, (cyclo)alcényle, aralcényle, alcénylaryle, aryle ; R^8 étant plus préférentiellement encore un hydroxyalkyle en C_1-C_{10} , un alcoxyle en C_1-C_{10} ou un polyol, avantageusement un saccharide hydrogéné,

10 - 2 - (nano)filtration de la solution aqueuse traitée à l'aide du ligand (I), sous une pression transmembranaire supérieure ou égale à 0,01 MPa, de préférence supérieure ou égale à 0,1 MPa, et plus préférentiellement encore comprise entre 0,2 et 1,0 MPa,

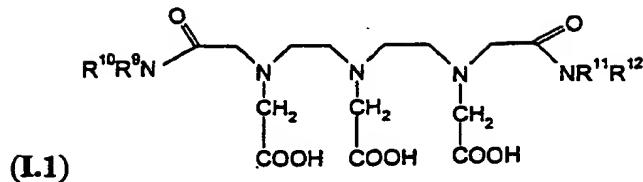
15 de manière à recueillir, d'une part, un rétentat enrichi en au moins une espèce de lanthanides, d'actinides ou d'autres métaux de transition, cette espèce étant celle au moins en partie complexée au ligand (I), et d'autre part, un perméat appauvri en ladite espèce ;

20 - 3 - éventuellement récupération des complexes ligand/espèce(s) à séparer dans le rétentat, et traitement de ces complexes à l'aide d'agent(s) de décomplexation approprié(s), de façon à recueillir, d'une part, les ligands et, d'autre part, le (ou les) espèce(s) visée(s).

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on procède à une complexation sélective des ions du (ou des) métal(aux) à séparer.

25 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre des ligands (I) de masse moléculaire supérieure au seuil de coupure de la membrane de nanofiltration.

4 - Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un ligand de formule (I.1) :



dans laquelle R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} sont identiques ou différents entre eux et représentent chacun un radical monovalent hydrophile répondant à la même définition que celle donnée pour R^9 , R^{10} dans la revendication 1, les radicaux éthanoyle, méthoxyéthyle, sorbitoyle étant plus spécialement préférés.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on sépare plusieurs espèces métalliques appartenant à la famille des lanthanides et/ou des actinides, cette séparation s'opérant par complexations successives des ions de chacune de ces espèces à séparer, en choisissant le ligand sélectif idoine pour chacune d'elles (étape 1) et en mettant en oeuvre, après chaque complexation, une nanofiltration (étape 2) et une décomplexation/collecte (étape 3).

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise une membrane de nanofiltration réalisée à partir d'au moins un 15 matériau choisi dans le groupe de polymères comprenant :

les polyaramides, les polysulfones sulfonés, les polybenzimidazolones, les polyfluorures de vinylidène greffés ou non, les polyamides, les esters cellulosiques, les éthers cellulosiques ou les ionomères perfluorés, les associations de ces polymères et les copolymères obtenus à partir de monomères d'au moins deux de ces 20 polymères.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la membrane sélectionnée possède un seuil de coupure exprimé en g/mol qui se définit comme suit :

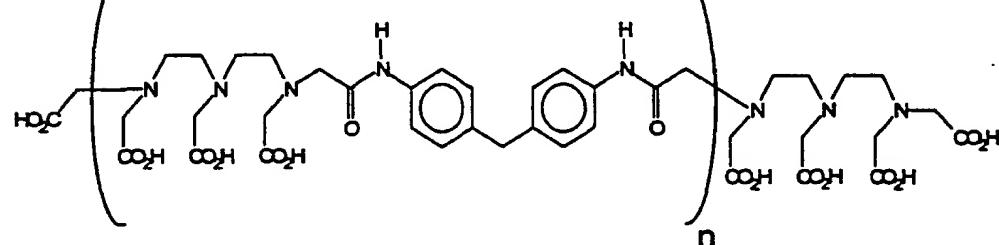
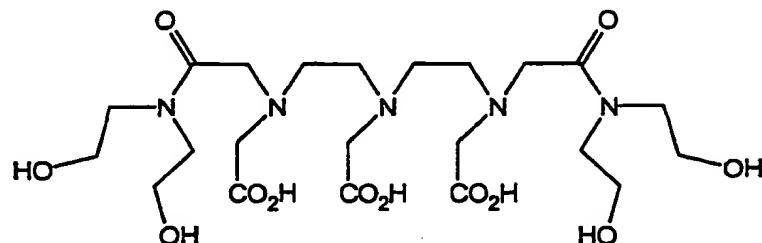
| | | |
|----|-----------------------------------|-------------|
| | | 100 - 5 000 |
| 25 | de préférence | 200 - 2 000 |
| | et plus préférentiellement encore | 500 - 1 500 |

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fixe le pH du milieu, de préférence, de la solution aqueuse constituant le milieu de complexation/séparation, entre 1 à 6.

9 - Complexants de formules suivantes :

5

(I'.1)

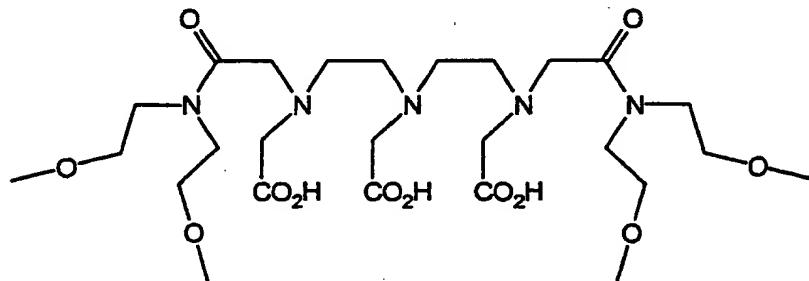


(I'.2)

- n compris entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 10.

10

(I'.3)



15

10 - Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, et des complexants selon la revendication 9, à la production de terres rares ou au traitement de déchets nucléaires notamment ceux issus des opérations de traitement - recyclage des combustibles nucléaires usés.